Journal of Water and Soil
https://jsw.um.ac.ir

Research Article
Vol. 39, No. 1, Mar.-Apr. 2025, p. 73-89

Kinetics of Zinc, Manganese and Magnesium Release from Layered Double Hydroxides (Mg-Zn-Mn-Al-LDH): Effect of Citric Acid and Tartaric Acid

Z. Movahedi Rad[1], M. Hamidpour[2*], A. Tajabadipour[2]

1- Department of Agriculture, Payame Noor University, Tehran, Iran
2- Soil Science Department, Faculty of Agriculture, Vali-e-Asr University of Rafsanjan, Rafsanjan, Iran
(*- Corresponding Author Email: m.hamidpour@vru.ac.ir)

Received: 24-11-2024 Revised: 17-02-2025 Accepted: 17-03-2025 Available Online: 17-03-2025	**How to cite this article:** Movahedi Rad, Z., Hamidpour, M., & Tajabadipour, A. (2025). Kinetics of zinc, manganese and magnesium release from layered double hydroxides (Mg-Zn-Mn-Al-LDH): Effect of citric acid and tartaric acid. *Journal of Water and Soil, 39*(1), 73-89. (In Persian with English abstract). https://doi.org/10.22067/jsw.2025.90947.1448

Introduction

Recently, layered double hydroxides (LDHs) with a unique structure and unbeatable characteristics have been widely studied and investigated in various fields. One of these fields is the investigating the potential of these compounds to supply essential nutrients for plants. Several studies have reported the application of LDHs as fertilizers for macronutrients and micronutrients. These compounds have a very high potential as fertilizers and can increase agricultural productivity. Micronutrients such as Zn, Cu and Mn can be structurally incorporated in the metal hydroxide layer. According to recent research, LDHs have shown a suitable potential to release micronutrients. However, more studies are needed to enhance our understanding of the mechanism and reaction of layered double hydroxides in different conditions. Although various studies have explored the potential of LDHs as slow-release fertilizers, our research focuses on the role of citric acid and tartaric acid and as well as the ratio of divalent to trivalent cations on the kinetics of Zn, Mn and Mg release from Mg-Zn-Mn-Al-LDH intercalated with nitrate.

Materials and Methods

All chemicals used in this study including citric acid ($C_6H_8O_7.H_2O$), tartaric acid ($C_4H_6O_6$) KCl, Zn $(NO_3)_2.6H_2O$, $Mn(NO_3)_2.4H_2O$ $Mg(NO_3)_2.6H_2O$ and $Al(NO_3).9H_2O$ were of analytical grades, purchased from Chem-Lab or Merck Chemical Corporations. Solutions were prepared using decarbonated ultrapure water (electrical resistivity = 18 MΩcm). The LDHs were synthesized by co-precipitation method at constant pH = 9.2-9.6. Two types of LDHs were synthesized by varying the M^{+2}(Zn+Mn+Mg)/M^{+3}(Al) ratios of 3:1 and 4:1 in the precursor solution while stirring vigorously in a nitrogen atmosphere. The pH was kept at 9.2-9.6 by adding volumes of 3 M NaOH. The LDH crystals were allowed to ripen in the mixture for 2 hours, after which the precipitates were centrifuged at 3000 rpm for 20 min and washed several times with distilled water and placed in an oven at 70°C for 8 hours to dry.

The chemical composition of the synthesized layered double hydroxides (LDHs) was analyzed using furnace atomic absorption spectrophotometry (SavantAA, GBC) following acid digestion. The physical, chemical, and morphological characteristics of the LDHs were assessed through several techniques, including X-ray diffraction (Panalytical X Pert Pro X-ray diffractometer), field emission scanning electron microscopy (FE-SEM, Sigma VP), Fourier-transform infrared spectroscopy (FT-IR, Nicolet iS10 spectrometer), and Brunauer-Emmett-Teller (BET, BELSORP Mini II) analysis.



https://doi.org/10.22067/jsw.2025.90947.1448

A batch study was conducted to evaluate the effects of varying M^{2+}/M^{3+} ratios in LDHs and the influence of citric acid and tartaric acid on the release of Zn, Mn, and Mg from LDH (3:1) and LDH (4:1). In brief, 0.01 g of synthesized LDH was placed in a centrifuge tube and mixed with 10 ml of background electrolyte (0.01 M KCl) and 1.25 mM of citric acid or tartaric acid, maintaining an initial pH of 6–7 at a constant temperature of 25 ± 0.5 °C. Blank samples (without ligands) were also included for comparison. The suspensions were shaken for time periods ranging from 5 to 720 minutes at an agitation speed of 180 rpm. After shaking, the supernatant was separated by centrifugation at 4000 rpm for 20 minutes. The concentrations of Zn, Mn, and Mg in the supernatant solutions were determined using graphite furnace atomic absorption spectrophotometry.

To describe the time-dependent release of Zn, Mn, and Mg, several kinetic models were tested. Among the five models evaluated, the pseudo-second-order and power function models provided the best fit for the kinetic data. Additionally, the chemical species present in the initial solution and the saturation index (SI) of various minerals were predicted using the Visual MINTEQ 3.1 computer code.

Results and Discussion

The results indicated that the calculated molar ratio of divalent cations to trivalent cations closely matched the molar ratios used in the synthesis of the layered double hydroxide (LDH) samples. The X-ray diffraction (XRD) patterns for both LDH (3:1) and LDH (4:1) samples exhibited strong and sharp peaks corresponding to the 003 and 006 reflections, confirming the layered structure of the synthesized materials. Fourier-transform infrared (FT-IR) spectroscopy revealed two significant absorption bands around 3480 cm^{-1} and 1620 cm^{-1} in all synthesized LDH materials, which are indicative of stretching vibrations associated with the O-H groups in the hydroxide layers and the interlayer water molecules. Additionally, a sharp band at approximately 1382 cm^{-1} in LDH (3:1) and a band at around 1354 cm^{-1} in LDH (4:1) were attributed to the antisymmetric stretching mode of the nitrate anion present in the LDH structure. The specific surface areas of LDH (3:1) and LDH (4:1) were measured at 5.50 m^2/g and 16.54 m^2/g, respectively. Correspondingly, the average pore diameters were found to be 1.92 nm for LDH (3:1) and 2.55 nm for LDH (4:1), indicating differences in porosity between the two samples. The time-dependent cumulative release of Zn, Mn, and Mg from LDH (3:1) and LDH (4:1) in the presence and absence of citric acid and tartaric acid was investigated. The release of these micronutrients was accelerated in the presence of both organic acids. The release process appeared to occur in two stages: during the initial stage (0 to 50 minutes), the release rate of Zn, Mn, and Mg was rapid, followed by a period from 50 to 720 minutes where the release rate either fixed or slightly increased.

In this research, among the non-linear models which were used to determine the release kinetics of Zn, Mn, and Mg, the one with the highest R^2 values was chosen. The R^2 values ranged from 0.81 to 0.99 for the pseudo-first-order model, 0.89 to 0.93 for the pseudo-second-order model, 0.97 to 0.99 for the Elovich model, 0.89 to 0.99 for the power function model, and 0.55 to 0.86 for the parabolic diffusion model. Ultimately, the pseudo-second-order and power function models were chosen to analyze the kinetic data. The amount of Zn, Mn and Mg released at equilibrium (q_e) were higher in the presence of citric acid (42%) compared to tartaric acid. Additionally, the release of these elements was greater from LDH (4:1) than from LDH (3:1). This suggests that increasing the ratio of divalent cations to trivalent cations reduces the stability of LDH, enhancing the release of micronutrients.

Conclusion

The results of this study demonstrated that the release of Zn, Mn, and Mg from layered double hydroxides (LDHs) was influenced by time, the type of low molecular weight organic acid, and the ratio of divalent to trivalent cations in the LDH structure. Kinetic modeling revealed that the release rates of Zn, Mn, and Mg from LDH with a 4:1 ratio were higher than those from LDH with a 3:1 ratio. Additionally, the dissolution rates of LDHs were faster in the presence of citric acid compared to tartaric acid. To further assess the potential of LDHs as slow-release micronutrient fertilizers in calcareous soils, additional greenhouse and soil experiments are recommended.

Keywords: Kinetic models, Low molecular weight organic acid, Micronutrients, Slow-release fertilizer

نشریه آب و خاک
https://jsw.um.ac.ir

مقاله پژوهشی

جلد ۳۹، شماره ۱، فروردین-اردیبهشت ۱٤۰٤، ص. ۸۹-۷۳

سینتیک رهاسازی روی، منگنز و منیزیم از هیدروکسیدهای دوگانه لایه‌ای Mg-Zn-Mn-Al-LDH تحت تأثیر اسید سیتریک و اسید تارتاریک

زهرا موحدی راد[1]- محسن حمیدپور[2]*- احمد تاج آبادی پور[2]

تاریخ دریافت: ۱۴۰۳/۰۹/۰۴
تاریخ پذیرش: ۱۴۰۳/۱۲/۲۷

چکیده

اخیراً پتانسیل هیدروکسیدهای دوگانه لایه‌ای در تأمین عناصر ضروری گیاهان به‌طور گسترده مورد توجه قرار گرفته است. در این پژوهش Mg-Zn-Mn-Al-LDH با آنیون بین لایه‌ای نیترات با دو نسبت کاتیون دو به سه ظرفیتی 3:1 ((LDH (3:1)) و 4:1 ((LDH (4:1)) به روش هم‌رسوبی تهیه شد. پس از بررسی ویژگی‌های ساختاری و مورفولوژیکی با استفاده از تکنیک‌های XRD، SEM، FTIR و BET، روند رهاسازی عناصر روی، منگنز و منیزیم از آن‌ها در حضور و عدم حضور اسیدهای آلی سیتریک و تارتاریک با مطالعات پیمانه‌ای مورد بررسی قرار گرفت. از بین مدل‌های سینتیکی مختلف، مدل‌های تابع توانی و شبه مرتبه دوم به‌دلیل دارا بودن ضریب تبیین (R^2) بیشتر و خطای تخمین استاندارد کمتر (SE) جهت برازش بر داده‌های سینتیکی مورد استفاده قرار گرفتند. نتایج نشان داد اسیدهای آلی نقش مهمی در رهاسازی عناصر از ساختار LDH داشته به‌گونه‌ای که در حضور اسید سیتریک، از LDH (3:1) مقدار رهاسازی روی، منگنز و منیزیم به‌ترتیب ۹۹، ۹۹ و ۹۱ درصد و از LDH (4:1) به‌ترتیب ۹۷، ۹۸ و ۸۵ درصد بیشتر از عدم حضور این اسید بود. همچنین در حضور اسید تارتاریک مقدار رهاسازی روی، منگنز و منیزیم از LDH (3:1) به‌ترتیب ۹۹، ۹۰ و ۸۹ درصد و از LDH (4:1) این مقادیر ۹۳، ۸۶ و ۶۹ درصد بیشتر از عدم حضور این اسید بود. نسبت کاتیون دو به سه ظرفیتی در ساختار LDH تأثیر مستقیم بر پایداری LDH داشته و افزایش این نسبت منجر به کاهش پایداری LDH گردید. با توجه به نتایج حاصل می‌توان در رویکردی جدید هیدروکسیدهای دوگانه لایه‌ای را به‌عنوان ترکیبات کودی با قابلیت آزادسازی آرام عناصر غذایی در شرایط کمبود آن‌ها و در حضور گیاه مورد بررسی بیشتر قرار داد.

واژه‌های کلیدی: اسیدهای آلی با وزن مولکولی کم، عناصر کم مصرف، کودهای کندرها، مدل‌های سینتیکی

مقدمه

تأمین نیاز غذایی جمعیت رو به رشد جهان از اهمیت ویژه و قابل توجهی برخوردار است (Alexandratos & Bruinsma, 2012). در این راستا استفاده از کودهای شیمیایی به‌عنوان یک راهبرد متداول برای تأمین عناصر غذایی مورد نیاز گیاه و افزایش تولید محصول متداول بوده اما به‌دلیل دارا بودن ویژگی‌هایی مانند حلالیت زیاد، تبخیر، آلودگی به فلزات سنگین و راندمان پایین جذب توسط گیاه، اثر نامطلوبی بر اقتصاد و محیط زیست دارند (Lakshani *et al.*, 2023). در این راستا به‌منظور افزایش بهره‌وری کشاورزی، توسعه و کاربرد موادی که علاوه بر سازگاری با محیط زیست بتوانند عناصر غذایی ضروری گیاه را به آرامی آزاد نموده و نیاز گیاه را تأمین کنند، ضروریست. در بین انواع ترکیبات موجود، می‌توان به هیدروکسیدهای دوگانه لایه‌ای[3] به‌عنوان یکی از گزینه‌ها جهت رسیدن به اهداف ذکر

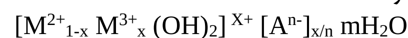
۱- گروه کشاورزی، دانشگاه پیام نور، تهران، ایران
۲- گروه علوم خاک، دانشکده کشاورزی، دانشگاه ولی‌عصر (عج) رفسنجان، رفسنجان، ایران
(*- نویسنده مسئول: Email: m.hamidpour@vru.ac.ir)

https://doi.org/10.22067/jsw.2025.90947.1448

3- Layered double hydroxides

شده اشاره نمود. این ترکیبات پتانسیل بسیار بالایی برای استفاده به‌صورت کود کندرها و افزایش تولید محصولات کشاورزی دارند (Zhang *et al.*, 2019; & Roy *et al.*, 2023).

هیدروکسیدهای دوگانه لایه‌ای (LDHs)، گروهی از رس‌های آنیونی با بار مثبت و دارای ساختاری شبیه به کانی بروسایت هستند (Li & Duan, 2005). در این ترکیبات بخشی از کاتیون های دوظرفیتی که در شبکه هشت وجهی با گروه‌های هیدروکسیل هم‌آرایی شده‌اند، با کاتیون‌های سه ظرفیتی جایگزین شده و در نتیجه مقداری بار مثبت خنثی نشده در ساختار ترکیب به وجود می‌آید که به‌وسیله آنیون های بین لایه‌ای خنثی می‌گردد (Zhang *et al.*, 2021). معمولاً جهت توصیف ساختار هیدروکسیدهای دوگانه لایه‌ای فرمول زیر ارائه می‌گردد:



$$[M^{2+}_{1-x} M^{3+}_{x} (OH)_2]^{X+} [A^{n-}]_{x/n} mH_2O$$

که در آن M^{2+} و M^{3+} به‌ترتیب کاتیون‌های فلزی دو ظرفیتی و سه ظرفیتی، A^{n-} آنیون n ظرفیتی و x برابر نسبت مولی کاتیون سه ظرفیتی به دو ظرفیتی $(M^{2+}+M^{3+})/M^{3+}$ است (Kameliya *et al.*, 2023).

این ترکیبات به عنوان سامانه‌های هیبریدی دارای کاربردهای متنوع در زمینه های پزشکی (به‌ویژه داروسازی و ژن درمانی)، الکتروشیمی، فتوشیمی و محیط زیست می‌باشند (Figueredo Benicio *et al.*, 2018). اخیراً گزارش‌هایی از کاربرد این ترکیبات در حوزه کشاورزی به‌عنوان منابعی برای ذخیره و رها سازی آهسته مواد شیمیایی مانند علف‌کش‌ها، تنظیم کننده‌های رشد و عناصر غذایی منتشر شده است (Cardoso *et al.*, 2006; Benicio *et al.*, 2017; Bernardo *et al.* 2017).

هیدروکسیدهای دوگانه لایه‌ای دارای پایداری مناسبی در شرایط محیطی هستند (Khan *et al.*, 2023) اما درون خاک این پایداری تحت تأثیر عوامل مختلفی از جمله وجود اسیدهای آلی قرار می‌گیرد. طیف وسیعی از اسیدهای آلی در خاک وجود دارند که غلظت آن‌ها در محدوده $۴/۰ \times ۱۰^{-۳}$ – ۱/۰ مول بر لیتر برای خاک‌هایی با ۲۰ در صد رطوبت گزارش شده است (Evans, 1991). اسیدهای آلی با وزن مولکولی کم نقش بسیار مهمی در تحرک، فراهمی زیستی و انتقال عناصر از بخش‌های مختلف خاک به سوی ریشه گیاهان دارند که در بین آن‌ها اسید سیتریک و اسید تارتاریک در باروری خاک اهمیت ویژه‌ای دارند (Adeleke *et al.*, 2017). یکی دیگر از عوامل مؤثر بر رهاسازی عناصر از این ترکیبات نسبت کاتیون دو ظرفیتی به سه ظرفیتی در ساختار هیدروکسیدهای دوگانه لایه‌ای است. همراه با افزایش تعداد کاتیون سه ظرفیتی و کاهش تعداد کاتیون دو ظرفیتی پایداری LDH افزایش می یابد و بالعکس و این فرایند به دلیل تأثیر مقدار بار مثبت در ظرفیت تبادل آنیونی و تأثیر بر قدرت پیوند بین لایه‌های هیدروکسید و آنیون‌های بین لایه‌ای می‌باشد (Everaert *et al.*, 2016). نسبت کاتیون دو ظرفیتی به سه ظرفیتی منجر به تغییر در اندازه بلور های LDH می‌شود. همچنین کاتیون های دو ظرفیتی نیز با تأثیر بر مکان های واکنش های ردوکس بر میزان پایداری این ترکیبات اثر مستقیم دارند (Khan *et al.*, 2023).

در متون علمی متعدد گزارش‌های مختلفی از مطالعه این ترکیبات جهت بررسی پتانسیل آن‌ها در تأمین عناصر غذایی پرمصرف و کم مصرف ارائه شده است. به‌عنوان مثال حلاجنیا و همکاران (Halajnia *et al.*, 2013) پتانسیل آزادسازی نیترات از Mg-Al-LDH را بررسی کردند. اوارت و همکاران (Everaert *et al.*, 2016) نیز رهاسازی فسفر از Mg-Al-LDH را مطالعه نمودند. لوپز و همکاران (López-Rayo *et al.*, 2017) به بررسی رهاسازی روی از Zn-Mg-Fe-LDH پرداختند. حاتمی و همکاران (Hatami *et al.*, 2018) رها سازی فسفر از Zn-Al-LDH با دو نسبت مولی مختلف Zn/Al (۲ و ۳) را با کود سوپر فسفات تریپل مقایسه کردند. سونگخوم و همکاران (Songkhum *et al.*, 2018) رهاسازی روی و بور از Zn-Al-LDH و همچنین شفیق و همکاران (Shafigh, Hamidpour & Furrer, 2019) رهاسازی روی از Zn-Mg-Fe(III)-LDH با آنیون بین لایه¬ای فسفات و نیترات در حضور اسیدهای آلی را مورد مطالعه قرار دادند. اوارت و همکاران (Everaert *et al.*, 2023) رها سازی مولیبدن از Zn-Al-LDH با آنیون بین لایه‌ای مولیبدات در نسبت مختلف روی به آلومینیوم (۲، ۳ و ۴) را مورد بررسی قرار دادند. حاتمی و فتوت (Hatami & Fotovat, 2023) نیز Zn[Mn]Al-LDHs را به‌عنوان ماتریکسی جهت رهاسازی بور، روی و منگنز در محیط شبیه‌سازی شده محلول خاک در حضور اسیدهای آلی بررسی کردند. حسن‌زاده و همکاران (Hassanzadeh *et al.*, 2024) کارایی هیدروکسید دوگانه لایه‌ای را به‌عنوان کود کندرهای فسفر در حضور ریزوباکتری‌های محرک رشد گیاه، مورد مطالعه و بررسی قرار داده‌اند.

با وجود مطالعات گسترده انجام شده در زمینه LDHs، تاکنون تحقیقات محدودی به بررسی آزادسازی همزمان عناصر روی، منگنز و منیزیم از هیدروکسیدهای دوگانه لایه‌ای با آنیون بین لایه‌ای نیترات در نسبت‌های متفاوت کاتیون‌های دو به سه ظرفیتی تحت تأثیر اسیدهای آلی سیتریک و تارتاریک پرداخته‌اند. بنابراین تحقیق حاضر، با هدف مقایسه رهاسازی روی، منگنز و منیزیم از Mg-Zn-Mn-Al-LDH در دو نوع LDH (3:1) و LDH (4:1) تحت تأثیر اسید سیتریک و اسید تارتاریک در طی زمان‌های متفاوت و مطالعه سینتیک رهاسازی این عناصر از ترکیبات سنتز شده انجام شد.

مواد و روش‌ها

در این پژوهش از روش هم‌رسوبی[1] جهت ساخت Mg-Zn-Mn-Al(III)-LDH با آنیون بین لایه‌ای نیترات و با نسبت‌های کاتیون دو به سه ظرفیتی سه به یک و چهار به یک (به‌ترتیب LDH (3:1) و LDH (4:1)) استفاده شد (Everaert *et al*., 2016). برای این منظور نمک‌های نیترات روی ($Zn(NO_3)_2.6H_2O$)، نیترات منگنز ($Mn(NO_3)_2.4H_2O$)، نیترات منیزیم ($Mg(NO_3)_2.6H_2O$) و نیترات آلومینیوم ($Al(NO_3).9H_2O$) مورد استفاده قرار گرفتند. برای ساخت LDH (3:1) و LDH (4:1) نمک‌های حاوی کاتیون‌های دو ظرفیتی در غلظت‌های به‌ترتیب ۰/۷۵ و ۰/۸ مولار و نمک حاوی کاتیون سه ظرفیتی در غلظت‌های به‌ترتیب ۰/۷۵ و ۰/۶ مولار تهیه گردید و عمل سنتز در محدوده pH ۹/۲–۹/۹ و در شرایط اتمسفر نیتروژن انجام شد. به‌منظور تنظیم pH از محلول NaOH با غلظت ۳ مولار استفاده شد. سپس جهت طی شدن مرحله پیر شدگی[2] رسوبات سفید رنگ تشکیل شده به‌مدت ۲ ساعت به حال خود رها شدند. پس از گذشت مدت زمان ذکر شده عمل سانتریفیوژ با سرعت ۳۵۰۰ دور در دقیقه به مدت ۲۰ دقیقه جهت جدا نمودن رسوبات از محلول، انجام شد. سپس، طی چندین مرتبه عمل شستشو با آب مقطر دو بار تقطیر و سانتریفیوژ (با سرعت ۳۵۰۰ دور در دقیقه و مدت زمان ۲۰ دقیقه) خروج نمک‌های اضافی انجام شد و در نهایت رسوبات به‌مدت ۸ ساعت در آون در دمای ۷۰ درجه سلسیوس خشک شدند.

برای بررسی وضعیت ساختار بلوری از دستگاه پراش پرتو ایکس (XRD) مدل Bruker D8 Advance، با پرتو CuKα با طول موج ۰/۱۵۴ نانومتر در ۴۰ کیلوولت و ۴۰ میلی‌آمپر در محدوده زوایای اندازه‌گیری 2θ بین ۵ تا ۷۹/۹۷ درجه، مورفولوژی و نوع اتم های موجود در ساختمان ترکیبات سنتز شده با میکروسکوپ الکترونی روبشی SEM مجهز به EDS (Zeiss, Germany) نوع پیوند از طریق طیف‌سنجی مادون قرمز (FT-IR) مدل (Nicolet iS10) در محدوده عدد موجی cm^{-1} ۵۰۰–۴۰۰۰ و سطح ویژه با دستگاه اندازه‌گیری سطح ویژه (BET) ارزیابی گردید.

برای بررسی سینتیک رها سازی روی، منگنز و منیزیم از LDH (3:1) و LDH (4:1) در حضور اسید سیتریک و اسید تارتاریک مقدار ۱۰ میلی‌گرم از هر LDH توزین و به لوله های فالکون حاوی ۱۰ میلی‌لیتر الکترولیت زمینه ۰/۰۱ مولار کلرید پتاسیم در حضور و عدم حضور اسیدهای آلی با غلظت ۱/۲۵ میلی‌مولار با pH اولیه ۶–۷ و در دو تکرار اضافه گردید. سوسپانسیون‌ها در دوره‌های زمانی ۵، ۱۵، ۳۰، ۶۰، ۱۲۰، ۲۴۰، ۴۸۰ و ۷۲۰ دقیقه تکان داده شده و سپس به‌وسیله سانتریفیوژ با سرعت ۴۰۰۰ دور در دقیقه به‌مدت ۲۰ دقیقه محلول زلال رویی از بخش جامد جدا گردید. غلظت عناصر روی، منگنز و منیزیم به‌وسیله دستگاه طیف‌سنج اتمی (Savant AA, CBC) در محلول رویی اندازه‌گیری شد.

برازش مدل‌های سینتیکی بر داده‌های رها سازی تجمعی عناصر روی، منگنز و منیزیم توسط فرم غیر خطی معادله‌های شبه مرتبه اول، شبه مرتبه دوم، الوویچ ساده شده، تابع توانی و پخشیدگی پارابولیکی در محیط نرم‌افزار DataFit9 انجام شد (جدول ۱). معادلاتی که دارای بالاترین ضریب تبیین (R^2) و کمترین خطای استاندارد (SE)،که فرمول محاسبه آن در ذیل آمده است، جهت پیش‌بینی سینتیک رهاسازی عناصر انتخاب و نمودارها با استفاده از نرم‌افزار Excel رسم گردید.

$$SE = \sum_{n=1}^{N}(\hat{r}_n - r_n)^2 \qquad (۱)$$

در این معادله $\hat{r}_n$ و r_n به‌ترتیب میانگین مقدار عنصر اندازه‌گیری شده (واقعی) و میانگین مقدار عنصر برآورد شده توسط مدل در زمان t می‌باشند (Wang & Lu, 2018).

نتایج و بحث

الگوی پراش پرتو ایکس نمونه‌های LDH سنتز شده در شکل ۱ نشان داده شده است. الگوهای پراش پرتو ایکس در LDH (3:1) وLDH (4:1) مطابق با ویژگی های ساختاری مورد انتظار در هیدروکسیدهای دوگانه لایه‌ای است و دارای پیک‌های تیز و قوی در 2θ حدود ۱۱ و ۲۳ درجه که مربوط به صفحات ۰۰۳ و ۰۰۶ و پیک‌های پهن و نامتقارن در 2θهای بالاتر مربوط به صفحات ۰۱۲، ۰۱۵، ۰۱۸، ۱۱۰ (2θ حدود ۶۰ درجه) و ۱۱۳ (2θ حدود ۶۲ درجه) می‌باشد. نتایج الگوی پراش پرتو ایکس موفقیت‌آمیز بودن سنتز ترکیبات LDH را تأیید می‌نماید (Meili *et al*., 2019).

ویژگی‌های مربوط به شبکه[3] نمونه‌های سنتز شده در جدول ۲ ارائه شده‌اند. پارامتر a که با کوتاه‌ترین فاصله کاتیون–کاتیون در لایه درونی ورقه شبه بروسایت مطابقت دارد از طریق معادله ۲ قابل محاسبه است:

$$a=2\times d_{(110)} \qquad (۲)$$

پارامتر c که نشان‌دهنده ضخامت بین لایه‌ای است از طریق معادله ۳ محاسبه گردید:

$$c=3\times d_{(003)} \qquad (۳)$$

و پارامتر D که نشان‌دهنده اندازه کریستال‌های[4] تشکیل شده است از طریق معادله ۴ محاسبه شد:

$$D=\frac{0.9\lambda}{\beta.cos\theta} \qquad (۴)$$

1- Co-Precipitation
2- Ripened
3- Lattice parameters
4- Crystallite size

جدول ۱- مدل¬های سینتیکی مورد استفاده
Table 1- Used kinetic models

مدل‌های سینتیکی Kinetics model	معادلات Equations	پارامترها Parameters
شبه مرتبه اول Pseudo-first-order	$q_{t=q_e}(1-e^{-k1t})$	زمان تعادل (دقیقه) = t t= Equilibrium time (min) مقدار عنصر رها شده (میلی‌گرم بر گرم) در زمان $=q_t$ q_t= the amount of released elements (mg g^{-1}) at time مقدار عنصر رها شده (میلی‌گرم بر گرم) در زمان تعادل $=q_e$ q_e= the amount of released elements (mg g^{-1}) at equilibrium time ثابت سرعت معادله سینتیکی شبه مرتبه اول $=K_1$ K_1= rate constant of pseudo-first order
شبه مرتبه دوم Pseudo-second-order	$q_t=\frac{q_e^2\,k_2\,t}{1+q_{e\,k_2t}}$	زمان تعادل (دقیقه) =t t= Equilibrium time (min) مقدار عنصر رها شده (میلی‌گرم بر گرم) در زمان $=q_t$ q_t=the amount of released elements (mg g^{-1}) at time مقدار عنصر آزاد شده (میلی‌گرم بر گرم) در زمان تعادل = q_e q_e= the amount of released elements (mg g^{-1}) at equilibrium time ثابت سرعت معادله سینتیکی شبه مرتبه دوم (گرم بر میلی‌گرم در دقیقه) $=k_2$ K_2= rate constant of pseudo-second-order kinetic equation (g mg^{-1} min^{-1}) مقدار رهاسازی اولیه (میلی‌گرم بر گرم در دقیقه)h=k2qe2 = h h the initial release rate value (mg g^{-1} min^{-1})
تابع توانی Power function	$q_t = at^b$	زمان تعادل (دقیقه) = t t= Equilibrium time (min) مقدار عنصر رها شده (میلی‌گرم بر گرم) در زمان $=q_t$ q_t= the amount of released elements (mg g^{-1}) at time a و b= ثابت‌های معادله تابع توانی a and b= constant of power function
پخشیدگی پارابولیکی Parabolic diffusion	$q_t = Rt^{\frac{1}{2}} + C$	ثابت سرعت معادله سینتیکی پخشیدگی پارابولیکی (میلی‌گرم بر گرم در دقیقه) =R R= the rate constant of the parabolic diffusion kinetic equation (mg g^{-1} min^{-1}) عرض از مبدا معادله پخشیدگی پارابولیکی =C C= Parabolic diffusion equation y-intercept
الوویچ Elovich	$q_t = \left(\frac{1}{\beta}\right) ln(\alpha\beta) + \left(\frac{1}{\beta}\right) lnt$	زمان تعادل (دقیقه) = t t= Equilibrium time (min) مقدار عنصر رها شده (میلی‌گرم بر گرم) در زمان $=q_t$ q_t=the amount of released elements (mg g^{-1}) at time α و β= ثابت‌های معادله الوویچ α and β= constant of Elovich

که در این معادله λ برابر با طول موج پرتو CuKα که برابر با ۰/۱۵۴۰۶ نانومتر β برابر با FWHM[1] در 2θ مربوط به $d_{(003)}$ و بر حسب نانومتر می‌باشد (Koilraj & Kannan, 2010).

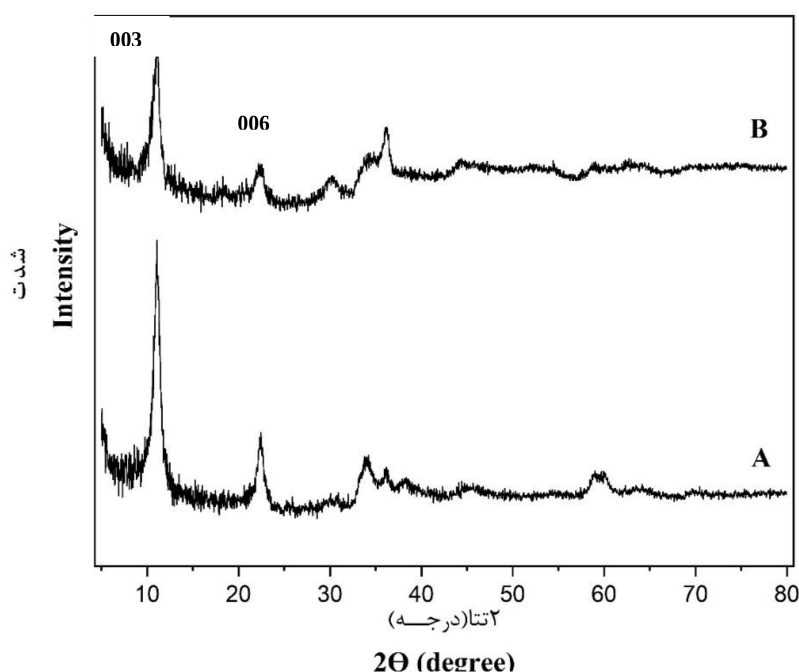
فاصله کاتیون- کاتیون (a) در LDH (3:1) و LDH (4:1) به‌ترتیب برابر با ۳/۰۸۱ و ۳/۱۲۴ آنگستروم است. مقدار a به‌دست آمده در محدوده a گزارش شده برای انواع LDHs می باشد (Hassanzadeh *et al.*, 2024). همراه با کاهش مقدار آلومینیوم در ترکیب مقدار این پارامتر افزایش یافته است. زیرا در مقایسه شعاع یونی کاتیون های سه و دو ظرفیتی یون آلومینیوم شعاع یونی کوچک‌تری (۰/۵۳ آنگستروم) نسبت به یون‌های دو ظرفیتی روی، منگنز و منیزیم (شعاع یونی در محدوده ۰/۶۵ تا ۰/۸۰ آنگستروم) دارد (Mishra *et al.*, 2018) و همین ویژگی منجر به افزایش فاصله کاتیون-کاتیون در LDH با مقدار یون دو ظرفیتی بیشتر گردیده است.

فاصله بین لایه‌ای (c) در LDH (3:1) برابر با ۲۳/۸۹۹ و در LDH (4:1) برابر با ۲۴/۱۳۴ آنگستروم بود. همان‌طور که مشخص است همراه با افزایش نسبت کاتیون دو به سه ظرفیتی فاصله کاتیون-کاتیون (a) و فاصله بین لایه‌ای (c) نیز افزایش یافته که این روند با

1- Full width at half maximum

نتایج مطالعات محققین مختلف مطابقت دارد (Thevento *et al.*, 1989; Rojas *et al.*, 2010; Klemkaite *et al.*, 2011). به‌طور کلی پارامترهای شبکه به‌دست آمده در محدوده گزارش شده توسط سایر محققین قرار داشتند.

فاصله‌ی بین لایه‌ای (d-spacing) در LDHs یک پارامتر ساختاری کلیدی است که تحت تأثیر عوامل متعددی مانند نوع آنیون، نسبت مولی یون‌های فلزی و شرایط سنتز قرار می‌گیرد. تفاوت‌های مشاهده‌شده در d-spacing در مطالعات مختلف می‌تواند ناشی از تغییرات در ترکیب شیمیایی، نوع آنیون بین لایه‌ای، روش‌های سنتز و شرایط آزمایشگاهی باشد (Koilarj & Kannan, 2010). در متون علمی، مقادیر متفاوتی برای فاصله بین‌لایه‌ای در ساختارهای LDHs حاوی آنیون بین لایه‌ای نیترات گزارش شده است. بعضی از محققین فاصله بین لایه‌ای ۸/۶۷ آنگستروم را برای $Mg\text{-}Al\text{-}NO_3$ ارائه کرده‌اند (Lozano-Luner *et al.*, 2023). ایمران و همکاران (Imran *et al.*, 2016) این فاصله را برای ترکیب Mg-Fe-No3-LDH حدود ۸/۰ آنگستروم گزارش نموده‌اند. همچنین حسن‌زاده و همکاران (Hassanzadeh *et al.*, 2024) فاصله بین لایه‌ای ۷/۹۴ تا ۸/۰ آنگستروم را برای LDH حاوی نیترات ذکر کرده‌اند.



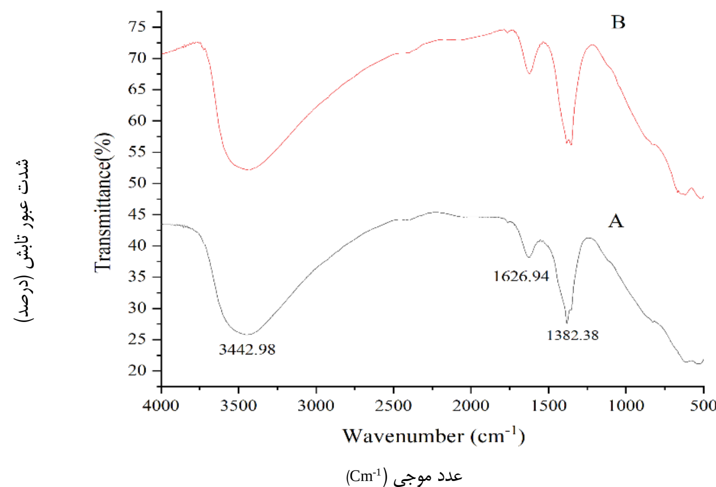
شکل ۱- الگوی پراش نگار پرتو ایکس (A) LDH (3:1) و (B) LDH (4:1)

Figure 1- XRD pattern of LDH (3:1) (A) and LDH (4:1) (B)

جدول ۲- پارامترهای شبکه LDHs

Table 2- Lattice parameters of LDHs

نوع LDH LDH Type	نسبت کاتیون دو به سه ظرفیتی Divalent to Trivalent Cation Ratio	پارامترهای لاتیک (A°) Lattice parameters				
		$d_{(003)}$(A°)	$d_{(110)}$(A°)	فاصله کاتیون-کاتیون (a) Cation–cation distance (A°)	فاصله بین لایه‌ای (c) Thickness of the interlayer (A°)	اندازه کریستال Crystallite sizes (nm)
LDH (3:1)	3	7.966	1.540	3.081	23.899	94.5
LDH (4:1)	4	8.045	1.562	3.124	24.134	96.0



شکل ۲- طیف مادون قرمز LDH (3:1) (A) و LDH (4:1) (B)

Figure 2- FT-IR spectra of LDH (3:1) (A) and LDH (4:1) (B)

طیف FTIR مربوط به LDH (3:1) و LDH (4:1) مورد مطالعه در شکل ۲ نشان داده شده است. با توجه به این طیف می‌توان ساختار LDH (3:1) و LDH (4:1) را مورد بررسی و شناسایی قرار داد.

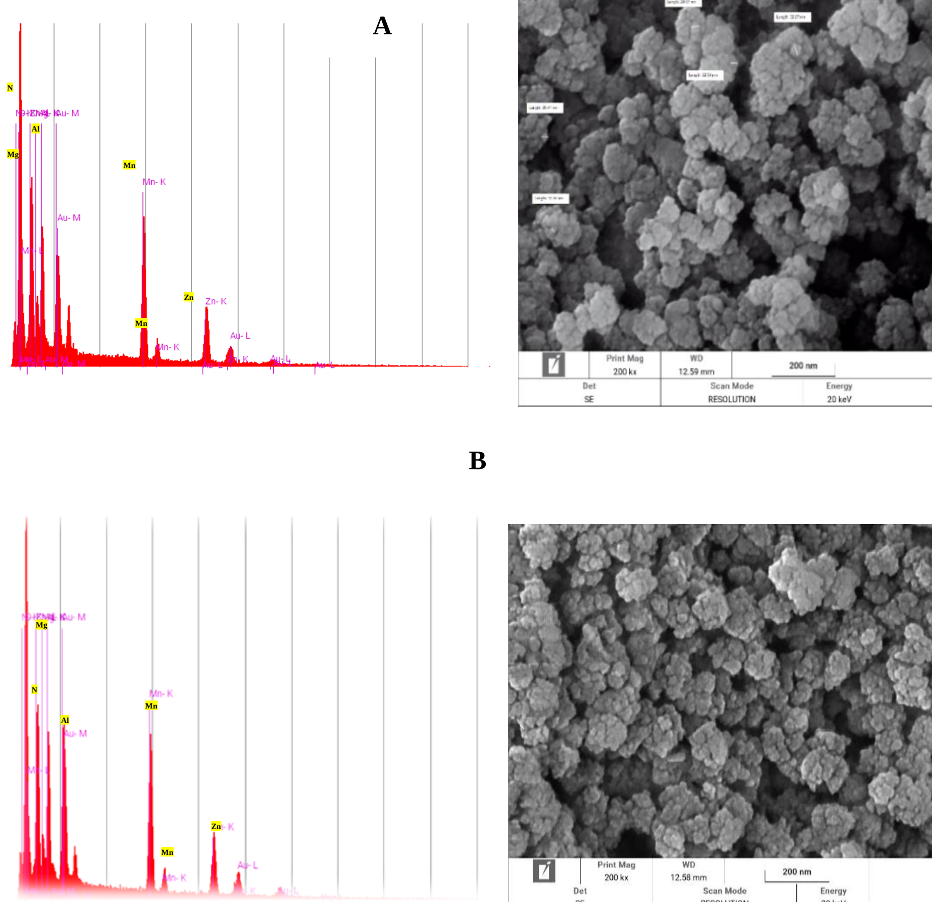
وجود باند پهن در محدوده ۳۴۸۰ Cm^{-1} و ۱۶۲۰ نشـــان‌دهنده ارتعاشات کششی گروه‌های هیدروکسیل و لرزش پیوندهای OH-OH بر روی هم و مولکول‌های آب بین لایه‌ای است. به‌طور کلی باندهایی که در محدوده کمتر از ۱۰۰۰ Cm^{-1} ظاهر می‌شوند مربوط به کشیدگی پیوندهای کاتیون فلزی با گروه‌های هیدروکســیل می‌باشــد. باریکه جذبی در ۱۳۸۲ Cm^{-1} مربوط به ارتعاشات کششی آنیون نیترات و در نتیجه نشـــان‌دهنده جای‌گیری نیترات بین لایه‌ای در ســاختار LDH (3:1) است.

بررسی نتایج حاصل از طیف سنجی مادون قرمز LDH (4:1) نیز وجود گروه‌های هیدورکســیل و مولکول‌های آب بین لایه‌ای و آنیون نیترات را تأیید می‌نماید. اما دو شانه‌ای شدن باریکه جذبی در محدوده ۱۳۸۰ Cm^{-1} و وجود یک باند ضعیف در محدوده ۱۳۵۴ Cm^{-1} نشان دهنده حضور مقدار اندکی کربنات در ساختار ترکیب است که احتمالاً در هنگام سنتز و آماده‌سازی نمونه‌ها توسط سیستم از هوا جذب شده است (Benicio *et al.*, 2018).

تصاویر میکروسکوپ الکترونی (SEM) و طیف سنج پراش انرژی پرتو ایکس (EDS) مربوط به هیدروکســیدهای دوگانه لایه‌ای مورد مطالعه در شــکل ۳ ارائه گردیده اســت. بر اســاس این تصــاویر ذرات LDH (3:1) و LDH (4:1) دارای ذرات منظم و بشقابی شکل بودند که این نوع مورفولوژی به‌عنوان مورفولوژی متداول برای این ترکیبات درنظر گرفته شــده اســت (Dalla Nora *et al.*, 2020). نتایج آنالیز طیف تفکیک انرژی (EDS) به‌طور مشخص شامل پیک‌های مربوط به عناصر روی، منگنز و آلومینیوم بوده که سنتز موفقیت‌آمیز LDHs را تأیید می‌نماید.

رهاسازی تجمعی عناصر روی، منگنز و منیزیم از LDH (3:1) و LDH (4:1) در حضور و عدم حضور اسید سیتریک و اسید تارتاریک در شکل ۴ نشان داده شده است.

استفاده از اسیدهای آلی منجر به افزایش فرآیند رهاسازی عناصر روی، منگنز و منیزیم از هر دو نوع LDH نسبت به تیمار بدون حضور اسـیدهای آلی در طول زمان گردید و روند آزادسـازی عناصـر با یک شیب ملایم بعد از زمان ۷۲۰ دقیقه همچنان ادامه داشت (شکل ۴). از سوی دیگر سرعت رهاسازی عناصر غیریکنواخت و قابل تشخیص در دو مرحله متفاوت بود. مرحله اول حدوداً در ۵۰ دقیقه ابتدای آزمایش رخ داد که رهاســازی عناصــر دارای شــیب تندتر و ســرعت بالاتر در مقایســه با مرحله دوم بود. مرحله دوم که بعد از ۵۰ دقیقه اتفاق افتاد شیب ملایم‌تر و سرعت کم‌تری داشت. به احتمال زیاد در زمان‌های ابتدای آزمایش سطوح خارجی و لبه‌های LDHs نقش پررنگ‌تری در رهاسازی عناصر ایفا کردند و از آن‌جایی که دسترسی به این مکان‌ها سریع‌تر رخ اتفاق می‌افتد، در نتیجه سرعت انحلال و آزادسازی عناصر نیز بیشتر شد. در مرحله دوم رهاسازی از سطوح داخلی و یا سطوحی با انرژی متفاوت انجام گرفته اســـت (Sparks, 1986). به‌طور کلی سرعت کندترین مرحله تعیین کننده سرعت انتقال جرم در طول مدت انحلال خواهد بود (Baranimotlagh & Gholami, 2013). نتایج به‌دست آمده مشابه نتایج گزارش شده توسط سایر محققین بود (Songkhum *et al.*, 2018; Shafigh *et al.*, 2019; Nunes *et al.*, 2020).

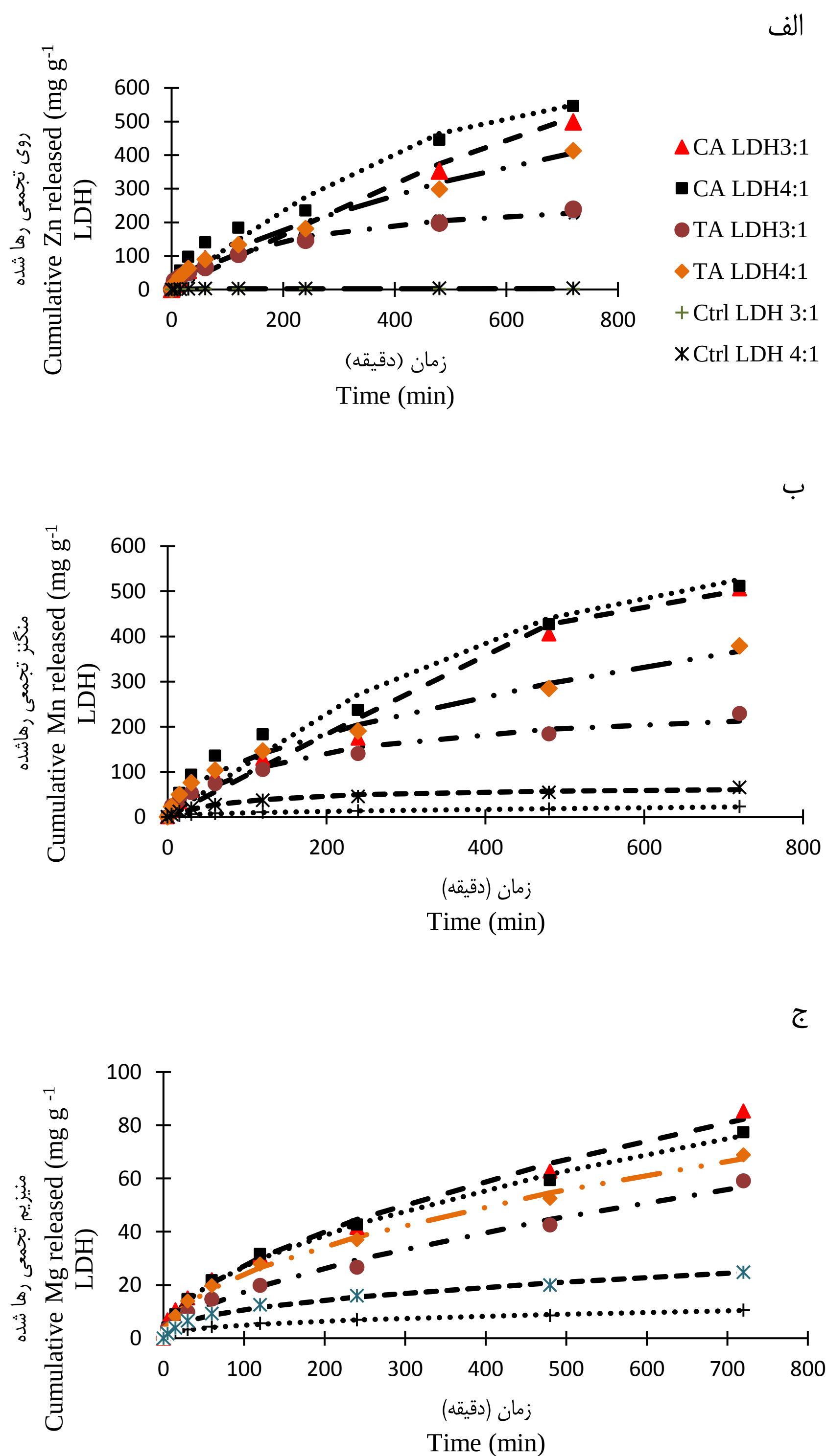


شکل ۳- تصاویر میکروسکوپ الکترونی و طیف سنج پراش انرژی پرتو ایکس در LDH (3:1) (A) و LDH (4:1) (B)

Figure 3- SEM images and EDS spectra of LDH (3:1) (A) and LDH (4:1) (B)

مقایسه تأثیر نوع اسید آلی بر مقدار رهاسازی روی، منگنز و منیزیم از LDH (3:1) و LDH (4:1) نشان داد اسید سیتریک قدرت بیشتری در رها سازی عناصر از LDHs داشته است و در هر دو نوع LDH رهاسازی عناصر در حضور اسید سیتریک بیش از رهاسازی در حضور اسید تارتاریک بود. به‌طور مشخص در ساختار LDH (3:1) حضور اسید سیتریک موجب افزایش بیش از ۱۰۰ درصدی در رهاسازی عناصر روی و منگنز و افزایش ۴۴ درصدی در رهسازی منیزیم در مقایسه با اسید تارتاریک شد. همچنین در LDH (4:1) اسید سیتریک به‌ترتیب باعث افزایش ۳۲، ۳۵ و ۱۳ درصدی در رهاسازی عناصر روی، منگنز و منیزیم نسبت به اسید تارتاریک گردید. وجود سه گروه کربوکسیل و گونه‌های شیمیایی مختلف لیگاندهای کمپلکس کننده اسید سیتریک در انواع H_3L، H_2L، HL و L و توانایی آن در تشکیل کمپلکس‌های دودندانه، سه‌دندانه و چنددندانه با یون‌های فلزی مختلف همراه با افزایش pH و همچنین pKa_1 برابر با ۳/۱۳ دلیل آزادسازی بیشتر عناصر در حضور اسید سیتریک در مقایسه با اسید تارتاریک می‌باشد (Essington, 2015; Zabiszak *et al.*, 2018).

از آن‌جایی که بررسی سینتیک واکنش‌ها اطلاعات مهمی راجع به ماهیت واکنش در زمان معین ارائه می‌دهد، در این پژوهش به‌منظور مشخص نمودن سینتیک رها سازی عناصر روی، منگنز و منیزیم از LDH (3:1) و LDH (4:1)، آنالیز رگرسیون غیر خطی برای برازش مدل‌های سینتیکی بر داده‌های رها سازی عناصر در دوره‌های زمانی مختلف مورد استفاده قرار گرفت. از بین مدل‌های غیر خطی مورد استفاده، مدل شبه مرتبه اول دارای R^2 بین ۰/۹۹ – ۰/۸۱، مدل شبه مرتبه دوم دارای R^2 بین ۰/۹۹–۰/۸۹، مدل الوویچ دارای R^2 بین ۰/۹۷ – ۰/۹۳، مدل تابع توانی دارای R^2 بین ۰/۸۹ –۰/۹۹ و مدل پخشیدگی پارابولیکی دارای R^2 بین ۰/۸۶ – ۰/۵۵ بود.



شکل ٤- سینتیک رهاسازی روی(الف)، منگنز (ب) و منیزیم (ج) از LDH (3:1) و LDH (4:1) در حضور و عدم حضور (Ctrl) اسید سیتریک (CA) و اسید تارتاریک (TA) با برازش مدل شبه مرتبه دوم بر داده‌های سینتیکی

Figure 4- The kinetics of Zn(a), Mn(b) and Mg(c) released LDH (3:1) and LDH (4:1) in the absence (Ctrl) or presence of the Citric acid (CA) and Tartaric acid (TA) data. Curves have been fitted as pseudo-second-order

با توجه به این‌که معادلات سینتیکی شبه مرتبه اول، الوویچ ساده شده و پارابولیکی در مقایسه با معادلات تابع توانی و شبه مرتبه دوم قادر به توصیف مناسب رهاسازی عناصر مورد مطالعه نبودند در ادامه بررسی نشدند و مدل‌های تابع توانی و شبه مرتبه دوم با ضریب تبیین بزرگتر (R^2) و خطای استاندارد کمتر (SE) جهت تحلیل داده‌های سینتیکی مورد استفاده قرار گرفتند. مطالعات متعددی کارآیی مدل شبه مرتبه دوم و تابع توانی را در تحلیل داده‌های سینتیکی تأیید نموده‌اند (Olama *et al.*, 2010; Hansen & Strawn, 2003). جدول ۳ پارامترهای سینتیکی مدل تابع توانی و مدل شبه مرتبه دوم را نشان می‌دهد.

در مدل تابع توانی مقدار ضرایب a و b شاخص تعیین‌کننده مقدار سرعت انجام واکنش به‌ویژه در ساعات اولیه انجام واکنش می‌باشند. ضریب b عددی مثبت و کوچک‌تر از ۱ است. پارامتر a غلظت اولیه عنصر رها شده را نشان می‌دهد. افزایش در مقدار ضریب a و کاهش مقدار ضریب b افزایش سرعت واکنش را نشان می‌دهد (Motaghian *et al.*, 2016; Peng *et al.*, 2018)

در رهاسازی روی از LDH (3:1) و LDH (4:1) ضریب a در حضور اسید سیتریک به‌ترتیب ۱/۵۹ و ۵/۱۷ و در عدم حضور اسید سیتریک به‌ترتیب ۰/۴۶ و ۰/۶۹ بود (جدول ۳). علاوه بر این، مقدار ضریب b برای این دو نوع LDH در حضور اسید سیتریک به‌ترتیب ۰/۸۸ و ۰/۷۳ و در عدم حضور اسید سیتریک به‌ترتیب ۰/۲۶ و ۰/۲۷ تعیین شد (جدول ۳). بیشتر بودن ضریب a و کمتر بودن ضریب b برای LDH (4:1) نشان دهنده سرعت رهاسازی بیشتر روی از LDH (4:1) در حضور اسید سیتریک در مقایسه با LDH (3:1) است (Motaghian *et al.*, 2016). مقادیر ضریب a برای رهاسازی روی از LDH (3:1) وLDH (4:1) در حضور اسید تارتاریک به‌ترتیب ۱۰/۲ و ۵/۲۲ و در عدم حضور اسید سیتریک به‌ترتیب ۰/۴۶ و ۰/۶۹ بود (جدول ۳). همچنین مقدار ضریب b برای آن‌ها به‌ترتیب ۰/۴۸ و ۰/۶۶ به‌دست آمد که در اینجا نیز ضریب a نشان می‌دهد در زمان‌های اولیه انجام واکنش در حضور اسید تارتاریک، رهاسازی روی از LDH (3:1) در مقایسه با LDH (4:1) با سرعت بیشتری انجام شده است (Reyhanitabar & Gilkes, 2010).

در بررسی رهاسازی منگنز از ساختارهای LDH (3:1) و LDH (4:1) در حضور اسید سیتریک، مقادیر ضریب a به‌ترتیب ۱/۰۲ و ۳/۳۳ به‌دست آمد (جدول ۳). همچنین مقادیر ضریب b برای این دو نوع LDH در حضور اسید سیتریک به‌ترتیب ۰/۹۷ و ۰/۸۱ و در عدم حضور اسید سیتریک ۰/۴۶ و ۰/۳۸ تعیین شد (جدول ۳). این نتایج نشان داد که سرعت واکنش رهاسازی منگنز از ساختار LDH (4:1) در حضور اسید سیتریک در مقایسه با LDH (3:1) بیشتر است. از سوی دیگر، در حضور اسید تارتاریک، مقادیر ضریب a برای LDH (3:1) وLDH (4:1) به‌ترتیب ۱۱/۸۷ و ۱۰/۹۵ و مقادیر ضریب b به‌ترتیب ۰/۴۴ و ۰/۸۱ تعیین شد (جدول ۳). در عدم حضور اسید تارتاریک نیز مقادیر ضریب a برای این دو ساختار به‌ترتیب ۱/۰۵ و ۵/۳ و مقادیر ضریب b به‌ترتیب ۰/۴۶ و ۰/۳۸ بود (جدول ۳).

در بررسی رهاسازی منیزیم از LDH (3:1) و LDH (4:1) در حضور اسید سیتریک مقادیر ضریب a به‌ترتیب ۲/۱۱ و ۲/۴۲ و در عدم حضور اسید سیتریک، این مقادیر به‌ترتیب ۰/۸۴ و۱/۵۲ به‌دست آمد (جدول ۳). علاوه بر این مقادیر ضریب b برای این دو نوع ساختار LDH در حضور اسید سیتریک به‌ترتیب ۰/۵۶ و ۰/۵۲ و در تیمار عدم حضور اسید سیتریک به‌ترتیب ۰/۳۸ و ۰/۴۲ تعیین شد (جدول ۳). بیشتر بودن ضریب a و کمتر بودن ضریب b برای LDH (4:1) نشان دهنده بالاتر بودن سرعت رهاسازی منیزیم در حضور اسید سیتریک از LDH (4:1) نسبت به LDH (3:1) است (Motaghian & Hosseinpur, 2014). در حضور اسید تارتاریک نیز مقادیر ضریب a برای LDH (3:1) و LDH (4:1) به‌ترتیب ۱/۱ و ۲/۲ و در عدم حضور اسید تارتاریک به‌ترتیب ۰/۸۴ و ۱/۵۲ و مقادیر ضریب b برای این دو ساختار در حضور اسید تارتاریک به‌ترتیب ۰/۵۹ و ۰/۵۲ و در عدم حضور اسید تارتاریک ۰/۳۸ و ۰/۴۲ به‌دست آمد (جدول ۳). نتایج نشان داد که در زمان‌های اولیه انجام واکنش، رهاسازی منیزیم از LDH (4:1) در حضور اسید تارتاریک با سرعت بیشتری نسبت به LDH (3:1) انجام شد. به‌طور کلی، این یافته‌ها نشان داد که نوع ساختار LDH و نوع اسید آلی تأثیر قابل توجهی بر سینتیک رهاسازی منیزیم دارد.

در بررسی پارامترهای حاصل از مدل شبه مرتبه دوم در رهاسازی روی از LDH (3:1) در حضور اسید سیتریک مقدار سرعت رهاسازی اولیه (h) برابر با ۰/۸۴ میلی‌گرم بر گرم در دقیقه، در حضور اسید تارتاریک این پارامتر برابر با ۱/۴۲ میلی‌گرم بر گرم در دقیقه و بدون حضور اسید سیتریک و اسید تارتاریک این پارامتر ۰/۰۷ میلی‌گرم بر گرم در دقیقه به‌دست آمد. علاوه بر این مقدار غلظت روی تعادلی محاسبه شده (qe) در LDH (3:1) هم در حضور اسید سیتریک و هم در حضور اسید تارتاریک در مقایسه با عدم حضور اسید سیتریک و اسید تارتاریک افزایش ۹۹ درصدی را نشان داد (جدول ۳). در رهاسازی روی از LDH (4:1) در حضور اسید سیتریک و اسید تارتاریک مقدار h به‌ترتیب برابر با ۱/۳۳ و ۱/۱۱ میلی‌گرم بر گرم در دقیقه و بدون حضور دو نوع اسید این پارامتر ۰/۲۸ میلی‌گرم بر گرم در دقیقه به‌دست آمد. غلظت روی تعادلی (qe) در LDH (4:1) در حضور اسیدهای آلی سیتریک و تارتاریک در مقایسه با عدم حضور این اسیدها به‌ترتیب افزایش ۹۷ درصدی و ۹۳ درصدی داشت.

جدول ۳- پارامترهای مدل سینتیکی برازش داده شده بر داده‌های رهاسازی روی، منگنز و منیزیم در عدم حضور (Ctrl) و حضور اسید سیتریک (CA) و اسید تارتاریک (TA)

Table 4- The kinetic parameters release of Zn, Mn, and Mg from the LDH (3:1) and LDH (4:1) in the absence (Ctrl) and presence of Citric acid (CA) and Tartaric acid (TA)

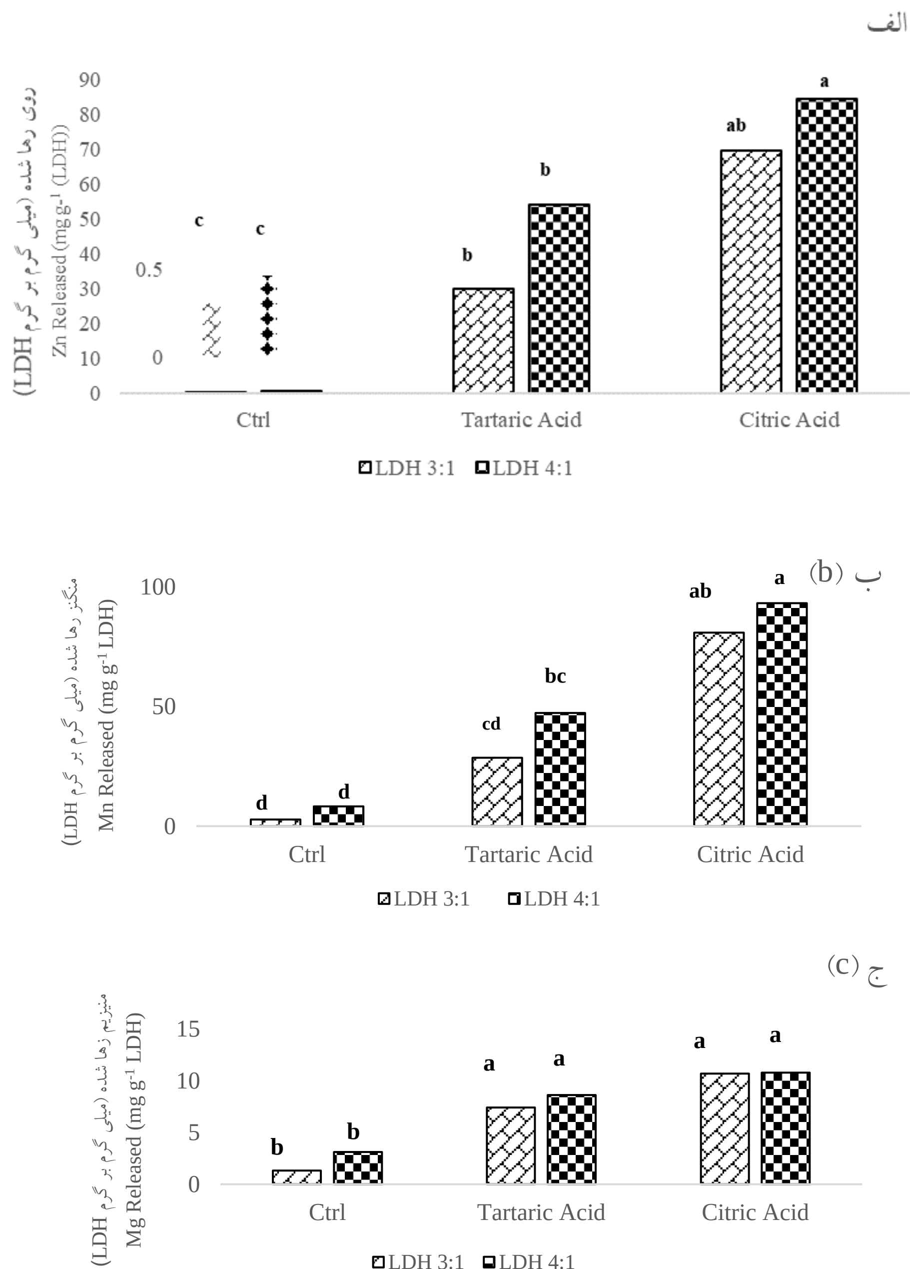
			معادله شبه مرتبه دوم Pseudo second order model					معادله تابع توانی Power function model			
	نوع LDH LDH Type	نوع اسید آلی Organic acid type	qe ($mg\ g^{-1}$)	K_2 ($g\ mg^{-1}\ min^{-1}$)	h ($mg\ g^{-1}\ min^{-1}$)	R^2	SE	a	b	R^2	SE
روی Zinc	LDH (3:1)	Ctrl	2.49	0.01	0.07	0.99	6.21	0.46	0.26	0.89	0.27
		CA	5656.70	3×10^{-8}	0.84	0.98	28.42	1.59	0.88	0.99	27.84
		TA	292.52	2×10^{-5}	1.42	0.98	12.69	10.20	0.48	0.99	4.17
	LDH (4:1)	Ctrl	55.30	0.02	0.28	0.99	0.17	0.69	0.27	0.88	0.53
		CA	2015.71	3.3×10^{-7}	1.33	0.96	45.37	5.17	0.73	0.98	36.00
		TA	847.57	1.6×10^{-6}	1.11	0.97	25.56	5.22	0.66	0.99	15.57
منگنز Manganese	LDH (3:1)	Ctrl	25.33	2×10^{-4}	0.15	0.96	1.45	1.05	0.46	0.99	0.84
		CA	8471.53	1.3×10^{-8}	0.94	0.98	29.08	1.02	0.97	0.98	29.79
		TA	260.75	2×10^{-5}	1.59	0.97	14.05	11.87	0.44	0.99	2.74
	LDH (4:1)	Ctrl	67.98	1.61×10^{-4}	0.74	0.98	3.28	5.30	0.38	0.98	2.85
		CA	4348.49	6.38×10^{-8}	1.21	0.97	44.22	3.33	0.81	0.98	40.13
		TA	498.35	6.7×10^{-6}	1.66	0.96	25.07	10.95	0.53	0.99	10.05
منیزیم Magnesium	LDH (3:1)	Ctrl	10.68	3.06×10^{-4}	0.12	0.96	0.69	0.84	0.38	0.99	0.35
		CA	119.72	2.00×10^{-5}	0.33	0.97	5.63	2.11	0.56	0.99	2.42
		TA	92.97	2.00×10^{-5}	0.19	0.97	3.83	1.10	0.59	0.99	1.97
	LDH (4:1)	Ctrl	26.64	3.00×10^{-4}	0.21	0.98	1.32	1.52	0.42	0.99	0.89
		CA	185.79	5.3×10^{-6}	0.18	0.89	9.98	2.42	0.52	0.99	1.56
		TA	86.84	4.5×10^{-5}	0.34	0.97	4.04	2.20	0.52	0.99	1.57

در رهاسازی منگنز از LDH (3:1) در حضور اسید سیتریک مقدار سرعت رهاسازی اولیه (h) برابر با ۰/۹۴ میلی‌گرم بر گرم در دقیقه، در حضور اسید تارتاریک این پارامتر برابر با ۱/۵۹ میلی‌گرم بر گرم در دقیقه و بدون حضور اسید سیتریک و اسید تارتاریک این پارامتر ۰/۱۵ میلی‌گرم بر گرم در دقیقه بود. علاوه بر این مقدار غلظت منگنز تعادلی محاسبه شده (qe) در LDH (3:1) در حضور اسید سیتریک افزایش ۹۹ درصدی و در حضور اسید تارتاریک افزایش ۹۰ درصدی را در مقایسه با عدم حضور اسید سیتریک نشان داد (جدول ۳). در رهاسازی منگنز از LDH (4:1) در حضور اسید سیتریک و اسید تارتاریک مقدار h به‌ترتیب برابر با ۱/۲۱ و ۱/۶۶ میلی‌گرم بر گرم در دقیقه و در عدم حضور این دو اسید این پارامتر ۰/۷۴ میلی‌گرم بر گرم در دقیقه به‌دست آمد. غلظت منگنز تعادلی (qe) در LDH (4:1) در حضور دو نوع اسید آلی سیتریک و تارتاریک در مقایسه با عدم حضور اسید سیتریک و اسید تارتاریک به‌ترتیب افزایش ۹۸ درصدی و ۸۶ درصدی داشت (جدول ۳).

در رهاسازی منیزیم از LDH (3:1) در حضور اسید سیتریک مقدار h برابر با ۰/۳۳ میلی‌گرم بر گرم در دقیقه، در حضور اسید تارتاریک این پارامتر برابر با ۰/۱۹ میلی‌گرم بر گرم در دقیقه و بدون حضور اسید سیتریک و اسید تارتاریک این پارامتر ۰/۱۲ میلی‌گرم بر گرم در دقیقه بود. علاوه بر این مقدار غلظت منیزیم تعادلی محاسبه شده (qe) در LDH (3:1) در حضور اسید سیتریک در مقایسه با عدم حضور اسید سیتریک افزایش ۹۱ درصدی و در حضور اسید تارتاریک افزایش ۸۹ درصدی را نشان داد (جدول ۳). در رهاسازی منیزیم از LDH (4:1) در حضور اسید سیتریک و اسید تارتاریک مقدار h به‌ترتیب برابر با ۰/۱۸ و ۰/۳۴ میلی‌گرم بر گرم در دقیقه به‌دست آمد. غلظت منیزیم تعادلی (qe) در LDH (4:1) در حضور هر دو نوع اسید آلی سیتریک و تارتاریک در مقایسه با عدم حضور اسید سیتریک و اسید تارتاریک به‌ترتیب افزایش ۸۵ درصدی و ۶۹ درصدی داشت (جدول ۳).

حضور اسیدهای آلی سیتریک و تارتاریک اثر قابل توجهی بر پارامترهای مدل شبه مرتبه دوم گذاشت. سرعت رهاسازی اولیه عناصر (h) و مقایسه آن در رهاسازی عناصر روی، منگنز و منیزیم در LDH (3:1) و LDH (4:1) با عدم حضور اسید سیتریک و اسید تارتاریک نشان داد که وجود اسیدهای آلی به‌دلیل تشکیل گونه‌های کمپلکس و افزایش گونه‌های محلول تأثیر قابل توجهی بر سرعت انحلال و رهاسازی عناصر داشته است. نتایج پژوهش حاضر نشان داد که اسید سیتریک توانایی بیشتری در رهاسازی عناصر از LDHs در مقایسه با اسید تارتاریک داشت (شکل ۴). علت این امر می‌تواند بالاتر بودن ثابت پایداری کمپلکس سیترات با فلزات و تشکیل کمپلکس‌های چند دندانه سیترات با فلزات که حاصل داشتن سه گروه کربوکسیلیک باشد (Essington, 2015). به‌عبارت دیگر اسید تارتاریک به‌دلیل داشتن دو گروه کربوکسیلیک، تشکیل کمپلکس‌های دو دندانه و با

ثابت پایداری کمپلکس کمتر می‌دهد (Essington, 2015). پژوهشگران متعددی در تحقیقات خود نتایج مشابهی گزارش نموده‌اند که از آن جمله می‌توان به نتایج آدلک و همکاران (Adeleke *et al.*, 2017)، شفیق و همکاران (Shafigh *et al.*, 2019)، لکشانی و همکاران (Lakshani *et al.*, 2023) و موحدی راد و حمیدپور (Movahedirad & Hamidpour, 2024) اشاره نمود.



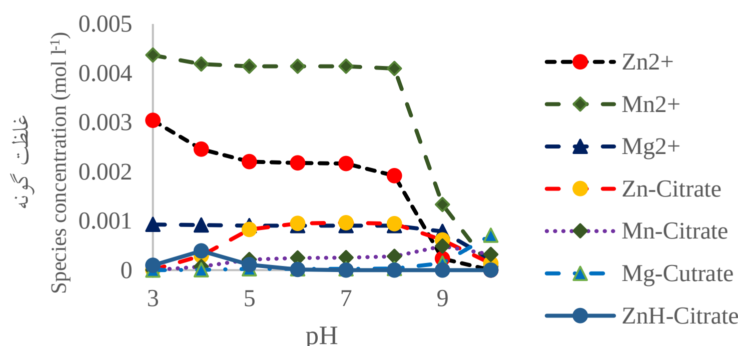
شکل ۵- رهاسازی روی (الف)، منگنز (ب) و منیزیم (ج) تعادلی از LDH (3:1) و LDH (4:1) در حضور و عدم حضور اسید سیتریک و اسید تارتاریک

(میانگین‌های دارای حروف مشترک فاقد اختلاف معنی‌دار در سطح احتمال ۵ درصد بر اساس آزمون دانکن می‌باشند)

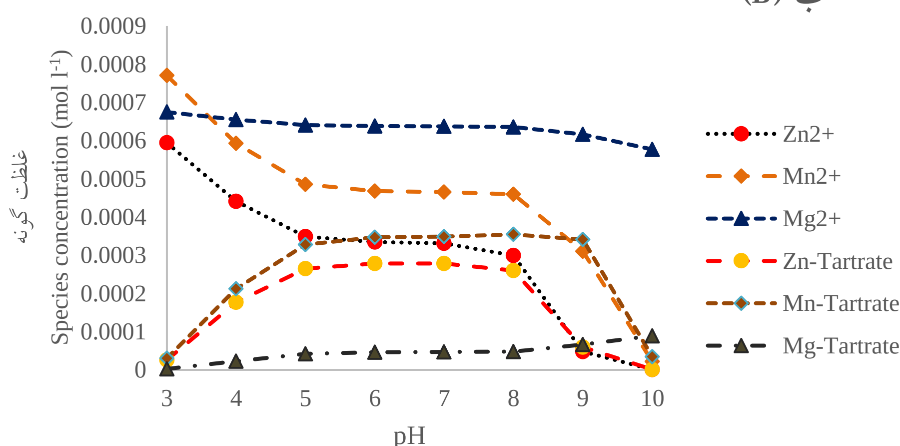
Figure 5- Zn (a), Mn (b) and Mg (c) released from LDH (3:1) and LDH (4:1) in the absence (Ctrl) or presence of the Citric acid and Tartaric acid

(Same letter within each column are not significantly different according to Duncan test at $p \leq 0.05$)

الف (A)



ب (B)



شکل ٦- گونه‌بندی عناصر روی، منگنز و منیزیم در حضور اسید سیتریک (الف) و اسید تارتاریک (ب)

Figure 6- Speciation of zinc, manganese and magnesium in the presence of Citric Acid (A) and Tartaric acid (B)

در شکل ۵ مقایسه اثر نوع LDH بر رها سازی عنا صر در زمان تعادل نشان داده شده ا ست. همان‌طور که در شکل م شخص ا ست مقدار رها سازی روی، منگنز و منیزیم از LDH (4:1) بی شتر از مقدار رها سازی این عنا صر از LDH (3:1) ا ست علاوه بر این نتایج نشان داد که LDH (3:1) و LDH (4:1) به‌ترتیب دارای سطح ویژه ۵/۵ و ۱۶/۵۴ متر مربع در گرم و به‌طور میانگین دارای قطر منافذ ۱/۹۲ و ۲/۵۵ نانومتر بودند و احتمالاً سطح ویژه بیشتر و میانگین قطر ذرات بزرگ‌تر در LDH (4:1) نسبت به LDH (3:1) منجر به افزایش دسترسی به سطوح LDH گردیده و همین امر رهاسازی بیشتر عناصر از LDH (4:1) را به‌دنبال داشته است.

اگر چه از نظر آماری اختلاف معنی‌داری بین دو نوع LDH از نظر رها سازی روی و منگنز از در حضور اسید سیتریک و ا سید تارتاریک وجود نداشت اما نتایج نشان داد که مقدار روی آزاد شده از LDH (4:1) در مقایسه با LDH (3:1) بیشتر بود. علاوه‌براین، مقدار رها سازی عنا صر در حضور ا سید سیتریک نسبت به ا سید تارتاریک افزایش قابل توجهی داشت و این مقدار در مقایسه با عدم حضور اسید آلی اختلاف میانگین معنی‌داری را نشان داد.

ثبات و پایداری هیدروکسیدهای دوگانه لایه‌ای به نوع کاتیون‌های دو ظرفیتی و سه ظرفیتی، نسبت آن‌ها و همچنین آنیون بین لایه‌ای بستگی دارد (Khan, Tahir & Khan, 2023). ونگ و همکاران (Wang *et al.*, 2017) گزارش نموده‌اند که نسبت کاتیون‌های دو به سه ظرفیتی اثر قابل توجهی بر رهاسازی لحظه‌ای عناصر دارند. تغییر نسبت مولی کاتیون ها منجر به تغییر پایداری LDH می‌گردد. با کاهش نسبت مولی کاتیون سه ظرفیتی و با افزایش نسبت کاتیون‌های دو ظرفیتی به سه ظرفیتی پایداری LDH کاهش می‌یابد. نتایج حاصل از این پژوهش مشابه به نتایج اوررت و همکاران

(Everaert *et al.*, 2016) بود.

به‌منظور تفسیر اثر اسید سیتریک و اسید تارتاریک بر روند انحلال و آزادسازی عناصر از LDH (3:1) و LDH (4:1) از گونه‌بندی شبیه سازی شده توسط نرم‌افزار Visual Minteq استفاده گردید که نتایج آن در شکل ۶ نشان داده شده است.

همان‌گونه که در شکل ۶ مشخص است در حضور اسید سیتریک (شکل ۶ الف) و اسید تارتاریک (شکل ۶ ب) علاوه بر گونه‌های آزاد Zn^{2+}، Mn^{2+} و Mg^{2+} در دامنه pH بین ۳ تا ۸، در محلول گونه‌های کمپلکس Zn-Citrate، Mn- Citrate، Mg-Citrate، Zn-Tartrate، Mn-Tartrate و Mg-Tartrate نیز تشکیل شده‌اند. موحدی راد و حمیدپور (Movahedirad & Hamidpour, 2024) گزارش نمودند در حضور اسید مالیک تشکیل گونه‌های کمپلکس بدون بار عناصر روی، منگنز و منیزیم با آنیون مالات منجر به افزایش سرعت رهاسازی این عناصر می‌گردد. در حضور اسیدهای آلی تشکیل گونه‌های کمپلکس در مقایسه با شرایط بدون حضور اسیدهای آلی منجر به افزایش انحلال کانی و رهاسازی عناصر ساختاری آن می‌گردد. تشکیل گونه‌های کمپلکس منجر به کاهش جذب سطحی و کاهش رسوب کاتیون‌های آزاد شده گردیده و همچنین حضور این گونه‌ها در فاز محلول از غلظت گونه‌های آزاد کاسته و در نتیجه رهاسازی عناصر از فاز جامد به فاز محلول افزایش می‌یابد.

نتیجه‌گیری

نتایج این پژوهش نشان داد عواملی همچون نوع اسید آلی، زمان و نسبت کاتیون دو ظرفیتی به سه ظرفیتی در ساختار هیدروکسیدهای دوگانه لایه‌ای در رها سازی عناصر روی، منگنز و منیزیم از آن نقش مستقیم داشته و تشکیل گونه‌های کمپلکس اسیدهای آلی با عناصر موجود در ساختار LDHs سرعت رهاسازی عناصر را افزایش داده است که می‌توان این شرایط را شبیه محلول خاک در ریزوسفر و جذب عناصر توسط ریشه گیاهان فرض نمود. اگر چه نتایج این پژوهش نشان داد که می‌توان با ساخت هیدروکسیدهای دوگانه لایه‌ای در نسبت‌های کاتیون دو ظرفیتی به سه ظرفیتی متفاوت، در مقدار و چگونگی آزادسازی عناصر کم‌مصرف تأثیر گذاشت ولی به‌منظور تأیید کارایی LDHs به‌عنوان یک کود کندرها برای تأمین عناصر کم مصرف مورد نیاز گیاه در خاک‌های آهکی انجام مطالعات گلخانه‌ای و خاکی نیاز است.

References

1. Adeleke, R., Nwangburuka, C., & Oboirien, B. (2017). Origins, roles and fate of organic acids in soils: A review. *South African Journal of Botany*, *108*, 393-406. https://doi.org/10.1016/j.sajb.2016.09.002
2. Alexandratos, N., & Bruinsma, J. (2012). *World Agriculture Towards 2030/2050: the 2012 revision*. ESA Work. Paper No 12-03. Global Perspective Studies Team FAO Agricultural Development Economics Division.
3. Baranimotlagh, M., & Gholami, M. (2013). Time-dependent zinc desorption in some calcareous soils of Iran. *Pedosphere*, *23*(2), 185-193. https://doi.org/10.1016/S1002-0160(13)60006-5
4. Benicio, L.P.F., Constantino, V.R.L., Pinto, F.G., Vergutz, L., Tronto, J., & Da Costa, L.M. (2017). Layered double hydroxides: new technology in phosphate fertilizrs based on nanostructured materials. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, *5*(1), 399-409. https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.6b01784
5. Benicio, L.P.F., Eulalio, D., Guimaraes, L.D.M., Pinto, F.G., Costa, L.M.D., & Tronto, J. (2018). Layered double hydroxides as hosting matrices for storage and slow release of phosphate analyzed by stirred-flow method. *Materials Research*, *21*(6), e20171004. https://doi.org/10.1590/1980-5373-MR-2017-1004
6. Bernardo, M.P., Moreira, F.K., & Ribeiro, C. (2017). Synthesis and characterization of eco-friendly Ca-Al-LDH loaded with phosphate for agricultural applications. *Applied Clay Science*, *137*, 143-150. https://doi.org/10.1016/j.clay.2016.12.022
7. Cardoso, L.P., Celis, R., Cornejo, J., & Valim, J.B. (2006). Layered double hydroxides as supports for the slow release of acid herbicides. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, *54*(16), 5968-5975. https://doi.org/10.1021/jf061026y
8. Dalla Nora, F.B., Lima, V.V., Oliveira, M.L., Hosseini-Bandegharaei, A., de Lima Burgo, T.A., Meili, L., & Dotto, G.L. (2020). Adsorptive potential of Zn–Al and Mg–Fe layered double hydroxides for the removal of 2–nitrophenol from aqueous solutions. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, *8*(4), 103913. https://doi.org/10.1016/j.jece.2020.103913
9. Essington, M.E. (2015). *Second edition Soil and Water Chemistry: an Integrative Approach*. CRC press.
10. Evans Jr, A. (1991). Influence of low molecular weight organic acids on zinc distribution within micronutrient pools and zinc uptake by wheat. *Journal of Plant Nutrition*, *14*(12), 1307-1318. https://doi.org/10.1080/01904169109364287
11. Everaert, M., Warrinnier, R., Baken, S., Gustafsson, J.P., De Vos, D., & Smolders, E. (2016). Phosphate-exchanged Mg-Al layered double hydroxides: A new slow release phosphate fertilizer. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, *4*(8), 4280–4287. https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.6b00778

12. Everaet, M., Andelkovic, I.B., Smolders, E., Degryse, F., Baird, R., & Mclaughlin, M.J. (2023). Layered transition metal molybdates as new slow-release micronutrient fertilizer matrices for Zn, Cu, and Mo. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, *62*(20), 7859-7867. https://doi.org/10.1021/acs.iecr.3c00498
13. Figueredo Benicio, L.P., Eulalio, D., Guimaraes, L.D.M., Pinto, F.G., Da Costac, L.M., & Tronto, J. (2018). Layered double hydroxides as hosting matrices for storage and slow release of phosphate. *Materials Research-Ibero-American Journal of Materials*, *21*(6). https://doi.org/10.1590/1980-5373-MR-2017-1004
14. Hansen, J.C., & Strawn, D.G. (2003). Kinetics of phosphorus release from manure-amended alkaline soil. *Soil Science*, *168*(12), 869-879. https://doi.org/10.1097/01.ss.0000106408.84926.8f
15. Halajnia, A., Oustan, S., Najafi, N., Khataee, A.R., & Lakzian, A. (2013). Adsorption–desorption characteristics of nitrate, phosphate and sulfate on Mg–Al layered double hydroxide. *Applied Clay Science*, *80*, 305-312. https://doi.org/10.1016/j.clay.2013.05.002
16. Hassanzadeh, A., Hamidpour, M., Abbaszadeh Dahaji, P., Akhgar, A., & Kariman, K. (2024). Maximizing the efficiency of layered double hydroxides as a slow-release phosphate fertilizer: A study on the impact of plant growth-promoting rhizobacteria. *Applied Clay Science*, *262*, 107620. https://doi.org/10.1016/j.clay.2024.107620
17. Hatami, H., & Fotovat, A. (2023). Evaluation of Zn[Mn]-Al LDHs as matrices for release of B, Zn and Mn in A simulated soil solution. *Journal of Water and Soil*, *36*(6), 761-771. (In Persian with English abstract). https://doi.org/10.1134/s1061933x20060058
18. Hatami, H., Fotovat, A., & Halajnia, A. (2018). Comparison of adsorption and desorption of phosphate on synthesized Zn-Al LDH by two methods in a simulated soil solution. *Applied Clay Science*, *152*, 333-341. https://doi.org/10.1016/j.clay.2017.11.032
19. Imran, A., López-Rayo, S., Magid, J., & Hansen, H.C.B. (2016). Dissolution kinetics of pyroaurite-type layered double hydroxide doped with Zn: perspectives for pH controlled micronutrient release. *Applied Clay Science*, *123*, 56–63. https://doi.org/10.1016/j.clay.2015.12.016
20. Kameliya, J., Verma, A., Dutta, P., Arora, C., Vyas, S., & Varma, R.S. (2023). Layered double hydroxide materials: A Review on their preparation characterization and applications. *Inorganics*, *11*(121), 1-22. https://doi.org/10.3390/inorganics11030121
21. Khan, A.A., Tahir, M., & Khan, N. (2023). LDH-based nanomaterials for photocatalytic applications: A comprehensive review on the role of bi/trivalent cations, anions, morphology, defect engineering, memory effect, and heterojunction formation. *Journal of Energy Chemistry*, *84*, 242-276. https://doi.org/10.1016/j.jechem.2023.04.049
22. Klemkaite, K., Prosycevas, I., Taraskevicius, R., Khinsky, A., & Kareiva, A. (2011). Synthesis and characterization of layered double hydroxides with different cations (Mg, Co, Ni, Al), decomposition and reformation of mixed metal oxides to layered structures. *Open Chemistry*, *9*(2), 275-282. https://doi.org/10.2478/s11532-011-0007-9
23. Koilraj, P., & Kannan, S. (2010). Phosphate uptake behavior of ZnAlZr ternary layered double hydroxides through surface precipitation. *Journal of Colloid and Interface Science*, *341*(2), 289-297. https://doi.org/10.1016/j.jcis.2009.09.059
24. Lakshani, N., Wijerathne, H.S., Sandaruwan, C., Kottegoda, N., & Karunarathne, V. (2023). Release kinetic models and release mechanisms of controlled-release and slow-release fertilizers. *ACS Agricultural Science & Technology*, *3*(11), 939-956. https://doi.org/10.1021/acsagscitech.3c00152
25. Li, F., & Duan, X. (2005). Applications of layered double hydroxides. *Struct Bond*, *119*, 193–223.
26. Lozano-Lunar, A., Otero, R., Álvarez, J.I., Jiménez, J.R., & Fernández-Rodríguez, J.M. (2023). Application of layer double hydroxide in cementitious matrices for the improvement of the double barrier technique in the immobilisation of lead waste. *Applied Clay Science*, *238*, 106938. https://doi.org/10.1016/j.clay.2023.106938
27. López-Rayo, S., Imran, A., Bruun Hansen, H.C., Schjoerring, J.K., & Magid, J. (2017). Layered double hydroxides: Potential release-on-demand fertilizers for plant zinc nutrition. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, *65*(40), 8779–8789. https://doi.org/10.1021/acs.jafc.7b02604
28. Meili, L., Lins, P.V., Zanta, C.L.P.S., Soletti, J.I., Ribeiro, L.M.O., Dornelas, C.B., & Vieira, M.G.A. (2019). MgAl-LDH/Biochar composites for methylene blue removal by adsorption. *Applied Clay Science*, *168*, 11-20. https://doi.org/10.1016/j.clay.2018.10.012
29. Mishra, G., Dash, B., & Pandey, S. (2018). Layered double hydroxides: A brief review from fundamentals to application as evolving biomaterials. *Applied Clay Science*, *153*, 172-186. https://doi.org/10.1016/j.clay.2017.12.021
30. Motaghian, H.R., Hosseinpur, A., & Kiani, S. (2016). Zinc and copper release kinetics in a calcareous soil amended with manure and vermicompost. *Journal of Water and Soil*, *30*(2), 581-593. (In Persian with English abstract).
31. Motaghian, H.R., & Hosseinpur, A.R. (2014). Impact of sewage sludge application on zinc desorption kinetics in some calcareous soils. *Environmental Earth Sciences*, *71*, 4647-4655. https://doi.org/10.1007/s12665-013-2855-4

32. Movahedirad, Z., & Hamidpour, M. (2024). Release of zinc, manganese and magnesium from Mg-Zn-Mn-Al-LDH: Effect of malic acid and divalent to trivalent cation ratios in mineral structure. *Water and Soil*, *38*(4), 495-509. (In Persian with English abstract).
33. Nunes, V.L.N., Mulvaney, R.L., Cantarutti, R.B., Pinto, F.G., & Tronto, J. (2020). Improving nitrate fertilization by encapsulating Zn-Al layered double hydroxides in alginate beads. *Nitrogen*, *1*, 125-136. https://doi.org/10.3390/nitrogen1020011
34. Olama, V., Ronaghi, A., Karimian, N., Ghasemi-Fasaei, R., Yasrebi, J., & Tavajjoh, M. (2010). Copper release behavior in two calcareous soils amended with three organic materials. *Communications in Soil Science and Plant Analysis*, *41*(20), 2448-2458. https://doi.org/10.1080/00103624.2010.511376
35. Peng, L., Liu, P., Feng, X., Wang, Z., Cheng, T., Liang, Y., & Shi, Z. (2018). Kinetics of heavy metal adsorption and desorption in soil: Developing a unified model based on chemical speciation. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, *224*, 282-300. https://doi.org/10.1016/j.gca.2018.01.014
36. Reyhanitabar, A., & Gilkes, R.J. (2010). Kinetics of DTPA extraction of zinc from calcareous soils. *Geoderma, 154*(3-4), 289-293. https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2009.10.016
37. Rojas, R., Barriga, C., De Pauli, C.P., & Avena, M.J. (2010). Influence of carbonate intercalation in the surface-charging behavior of Zn–Cr layered double hydroxides. *Materials Chemistry and Physics*, *119*(1-2), 303-308. https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2009.09.001
38. Roy, A.S., de Beer, M., Pillai, S.K., & Ray, S.S. (2023). Application of layered double hydroxides as a slow-release phosphate source: A Comparison of hydroponic and soil systems. *ACS Omega*, *8*(17), 15017-15030. https://doi.org/10.1021/acsomega.2c07862
39. Shafigh, M., Hamidpour, M., & Furrer, G. (2019). Zinc release from Zn-Mg-Fe (III)-LDH intercalated with nitrate, phosphate and carbonate: The effects of low molecular weight organic acids. *Applied Clay Science*, *170*, 135-142. https://doi.org/10.1016/j.clay.2019.01.016
40. Songkhum, P., Wuttikhun, T., Chanlek, N., Khemthong, P., & Laohhasurayotin, K. (2018). Controlled release studies of boron and zinc from layered double hydroxides as the micronutrient hosts for agricultural application. *Applied Clay Science*, *152*, 311–322. https://doi.org/10.1016/j.clay.2017.11.028
41. Sparks, D.L. (1986). Kinetics of ionic reactions in clay minerals and soils. *Advances in Agronomy*, *38*, 231-266. https://doi.org/10.1016/S0065-2113(08)60677-X
42. Thevenot, F., Szymanski, R., & Chaumette, P. (1989). Preparation and characterization of Al-rich Zn-Al hydrotalcite-like compounds. *Clays and Clay Minerals*, *37*(5), 396-402. https://doi.org/10.1346/CCMN.1989.0370502
43. Wang, W., & Lu, Y., (2018). Analysis of the mean absolute error (MAE) and the root mean square error (RMSE) in assessing rounding model. IOP Conf. Series: *Materials Science Engineering*, *324*, 012049. https://doi.org/10.1088/1757-899X/324/1/012049
44. Wang, X., Lin, Y., Su, Y., Zhang, B., Li, C., Wang, H., & Wang, L. (2017). Design and synthesis of ternary-component layered double hydroxides for high-performance supercapacitors: understanding the role of trivalent metal ions. *Electrochimica Acta*, *225*, 263-271. https://doi.org/10.1016/j.electacta.2016.12.160
45. Zabiszak, M., Nowak, M., Taras-Goslinska, K., Kaczmarek, M.T., Hnatejko, Z., & Jastrzab, R. (2018). Carboxyl groups of citric acid in the process of complex formation with bivalent and trivalent metal ions in biological systems. *Journal of Inorganic Biochemistry*, *182*, 37-47. https://doi.org/10.1016/j.jinorgbio.2018.01.017
46. Zhang, Sh., Gao, N., Shen, T., Yang, Y., Gao, B., Li, Y.C., & Wan, Y. (2019 a). One-step synthesis of superhydrophobic and multifunctional nano copper-modified bio-polyurethane for controlled-release fertilizers with multilayer air shields. new insight of improvement mechanism. *Journal of Materials Chemistry*, *7*, 9503-9509. https://doi.org/10.1039/C9TA00632J
47. Zhang, Y., Xu, H., & Lu, S. (2021). Preparation and application of layered double hydroxide nanosheets. *Royal Society of Chemistry*, *11*, 24254-24281. https://doi.org/10.1039/d1ra03289e